

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-347456

(P2000-347456A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 8 1 2 H 0 0 5
9/08	3 6 5		3 6 5
			3 2 5
			3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-67944 (P2000-67944)

(22) 出願日 平成12年3月13日 (2000. 3. 13)

(31) 優先権主張番号 特願平11-95993

(32) 優先日 平成11年4月2日 (1999. 4. 2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 徐 宇清
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 山崎 智弘
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997
弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性に優れ、得られた画像のOHP透明性が良好なトナー及びそれを安価に製造する方法の提供。

【解決手段】 ワックス微粒子の存在下に酸性極性基又は塩基性極性基を有するモノマーを含むモノマ混合物を添加してシード乳化重合を行う第1工程、得られた重合体分散液と少なくとも着色剤分散液とを混合し、更に重合体固形分100重量部に対して電解質を0.01~100重量部添加して混合分散液とする第2工程、該混合分散液の粒子を凝集させて凝集粒子とする第3工程を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ワックス微粒子の存在下に酸性極性基又は塩基性極性基を有するモノマーを含むモノマー混合物を添加してシード乳化重合を行う第 1 工程、得られた重合体分散液と少なくとも着色剤分散液とを混合し、更に重合体固形分 100 重量部に対して電解質を 0.01～100 重量部添加して混合分散液とする第 2 工程、該混合分散液の粒子を凝集させて凝集粒子とする第 3 工程を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法。

【請求項 2】 該第 2 工程において、電解質を添加した後の混合分散液の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 3】 該第 2 工程での混合を 40°C 未満で行い、該第 3 工程での凝集反応を 40°C ～（重合体のガラス転移温度（ T_g ） $+20^{\circ}\text{C}$ ）の範囲内で行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造法。

【請求項 4】 ワックスがトナー粒子の中にバインダー樹脂 100 重量部に対して 1～40 重量部含まれることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造法。

【請求項 5】 電解質が一価、二価、又は三価の金属塩を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造法。

【請求項 6】 凝集粒子の少なくとも一部が融着していることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造法。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の方法により製造された静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、静電荷像現像用トナー及びその製造法に関する。詳しくは、シード乳化重合・凝集法による静電荷像現像用トナーの製造法の改良及びその方法により得られるトナーに関する。本発明のトナーは、小粒径で分布が狭いため、定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性に優れ、得られた画像の OHP 透明性が良好であるので、電子写真方式の複写機及びプリンター用に好適である。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法において従来一般に広く用いられてきた静電荷像現像用トナーは、スチレン/アクリレート系共重合体に、カーボンブラックや顔料のような着色剤、帯電制御剤及び/又は磁性体を含む混合物を押出機により熔融混練し、次いで粉碎・分級することによって製造されてきた。しかし、上記のような熔融混練/粉碎法で得られる従来のトナーは、トナーの粒径制御に限界があり、実質的に $10\mu\text{m}$ 以下、特に $8\mu\text{m}$ 以下の平均粒径のトナーを歩留まり良く製造することが困難で

あり、今後電子写真に要求される高解像度化を達成するためには十分なものとは言えなかった。

【0003】 また、使用エネルギー低減の観点から低温定着法がトナーに求められており、これを達成するために、混練時に低軟化点のワックスをトナー中にブレンドする方法が提案されている。しかしながら、混練/粉碎法においては樹脂 100 部に対して 4～5 部程度のブレンドが限界であり、十分な低温定着性能のトナーを得ることができなかった。この欠点を解決すべく、特開昭 60-220358 号公報、特開昭 60-225170 号公報、では着色剤の存在下で乳化重合を行い、得られた乳化重合液を特定の条件で塩析してトナー粒子を得る方法を提案している。また、特開平 2-61650 号公報では、乳化重合液に着色剤分散液を混合した後、塩析で粒子を凝固する方法が提案されている。これらの方法によると、凝集工程で得られた粒子の粒径が $25\mu\text{m}$ 以下となるため、粉碎工程を省略してトナー粒子が得られるものの、粒径分布の制御に関しては未だ不十分であるため分級工程が不可欠であり、また、所望の粒径のトナー収率が悪いという問題があった。

【0004】 特開昭 63-186253 号公報においては、粒径及び粒径分布制御の問題を克服し、高解像度を達成するために、乳化重合/二段凝集法によるトナーの製造方法が提案されている。しかしながら、この方法においても凝集工程で導入できるワックスの量に限界があり、低温定着性に関しては十分な改良効果は得られていなかった。特開平 6-329947 号公報に開示された方法は、凝集工程で凝集剤と同時に水に無限溶解する有機溶媒を添加することにより粒径分布の狭い凝集粒子を得ることが可能な方法であるが、制御因子が多いために再現性が悪く、また廃水処理の負担が大きい、等の問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前述したように、従来法により製造されたトナーについては、粒径及び粒径分布の制御、且つ低温定着性を満足するものは得られていない。本発明は、従来用いられていた静電荷像現像用トナーの欠点を克服し、高解像度、低温定着性、耐オフセット性を満足させる新規のトナーを安価に製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、シード乳化重合・凝集法による静電荷像現像用トナーの製造法において、電解質を添加する混合分散工程を設けることによりワックスを多量に含有する小粒径で粒径分布のシャープなトナーを製造することが可能であり、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の要旨は、

1. ワックス微粒子の存在下に酸性極性基又は塩基性極

性基を有するモノマーを含むモノマー混合物を添加してシード乳化重合を行う第1工程、得られた重合体分散液と少なくとも着色剤分散液とを混合し、更に重合体固形分100重量部に対して電解質を0.01~100重量部添加して混合分散液とする第2工程、該混合分散液の粒子を凝集させて凝集粒子とする第3工程を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法

2. 1項に記載の方法により製造された静電荷像現像用トナー、にある。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるワックスは、低軟化点物質として公知のワックス類の中から任意のものを使用することができる。このようなワックスの具体例としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン、グラフト化ポリエチレン、グラフト化ポリプロピレン、等のオレフィン系ワックス、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル、等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、水添ひまし油、カルナバワックス等の植物系ワックス、ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基、フェニル基を有するシリコン系ワックス、ステアリン酸等の高級脂肪酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、等の高級脂肪酸アミド、長鎖脂肪酸アルコール、ペンタエリスリトール等の長鎖脂肪酸多価アルコール、及びその部分エステル体、パラフィン系ワックス、フィッシュアトロブシュワックス、等が例示される。

【0008】これらのワックスの中で定着性を改善するためにより好ましいのは、融点が100℃以下のワックスであり、更に好ましいワックスの融点は40~90℃の範囲、特に好ましいのは50~80℃の範囲である。融点が100℃を越えると定着温度低減の効果が乏しくなる。本発明で用いるワックス微粒子は、上記ワックスを公知のカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤の中から選ばれる少なくとも一つの乳化剤の存在下で乳化して得られる。これらの界面活性剤は二種以上を併用してもよい。

【0009】カチオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、等が挙げられる。また、アニオン界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、等が挙げられる。更に、ノニオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ノニルフェニルポリ

オキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル、モノデカノイルシヨ糖、等が挙げられる。

【0010】該ワックス微粒子の粒径は、最大でも3μm以下であることが好ましい。また該ワックスの平均粒径は、1μm以下が好ましく、特に0.6μm以下の粒径のものが好適に用いられる。なお、粒径分布、平均粒径は、各種の微粒子測定装置（例えばマイクロトラック社製UPA）を用いて測定することができる。ワックス微粒子中に3μm以上の粒径のワックスが含まれると凝集工程で粒径分布の揃った小粒径トナーを製造することが困難となる。またワックス微粒子の平均粒径が1μmも大きい場合には、シード重合での重合速度が遅くなるため生産性が悪くなったり、樹脂中の残留モノマー量が多くなるため、トナー用途には不適當となることがある。

【0011】ワックス微粒子の存在下でシード乳化重合をするに当っては、逐次、極性基を有するモノマー（酸性極性基を有するモノマーもしくは塩基性官能基を有するモノマー）及びその他のモノマーとを添加することにより、重合を進行させる。この際、モノマー同士は別々に加えても良いし、予め複数のモノマーを混合しておいて添加しても良い。更に、モノマー添加中にモノマー組成を変更することも可能である。また、モノマーはそのまま添加しても良いし、予め水や界面活性剤等と混合、調整した乳化液として添加することもできる。界面活性剤としては、前記の界面活性剤から一種又は二種以上の併用系が選択される。

【0012】本発明で用いられる酸性極性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、等のカルボキシル基を有するモノマー、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有するモノマー、等が挙げられる。また、塩基性極性基を有するモノマーとしては、アミノスチレン及びその四級塩、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、等の含窒素複素環含有モノマー、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、等のアミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル、及びこれらのアミノ基を四級化したアンモニウム塩を有する（メタ）アクリル酸エステル、更には、アクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジプロピルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、アクリル酸アミドを挙げることができる。

【0013】その他のコモノマーとしては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-クロロスチレン、3, 4-ジクロロスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-ノニルスチレン、

p-フェニルスチレン、等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、等のメタクリル酸エステル類、ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、等を挙げることができる。

【0014】これらのモノマーは単独、又は混合して用いられるが、その際、重合体のガラス転移温度が40～80℃となることが好ましい。ガラス転移温度が80℃を越えると定着温度が高くなりすぎたり、OHP透明性の悪化が問題となり、一方重合体のガラス転移温度が40℃未満の場合は、トナーの保存安定性が悪くなりすぎて問題を生じる。酸性極性基を持つモノマーとしてアクリル酸が、その他のモノマーとしてスチレン、アクリル酸エステル、及びメタクリル酸エステルが好適に使用される。シード乳化重合を進行するに当っては、ワックス微粒子の分散液に更に乳化剤を添加してから重合を行っても良いし、重合中に乳化剤を添加しつつ重合を進行させても構わない。

【0015】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、等の過硫酸塩、及び、これら過硫酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化水素、4, 4'-アゾビスシアノ吉草酸、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、等の水溶性重合開始剤、及び、これら水溶性重合性開始剤を一成分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス開始剤系、過酸化ベンゾイル、2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリル、等が用いられる。これら重合開始剤はモノマー添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期に重合系に添加しても良く、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせても良い。

【0016】本発明では、必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することができるが、そのような連鎖移動剤の具体例としては、t-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサントゲン、四塩化炭素、トリクロロブロモメタン、等が挙げられる。連鎖移動剤は単独又は二種類以上の併用でもよく、重合性単量体に対して0～5重量%用いられる。

【0017】本発明の第1工程で得られる重合体分散液は、実質的にワックスを包含した形の重合体一次粒子よりなるが、そのモルフォロジーとしては、コアシェル型、相分離型、オクルージョン型、等いずれの形態をとっていてもよく、またこれらの形態の混合物であっても

良い。特に好ましいのはコアシェル型である。ワックスは、通常、バインダー樹脂100重量部に対して1～40重量部で用いられ、好ましくは2～35重量部、更に好ましくは5～30重量部で用いられる。また、本発明の趣旨を外れない範囲では、ワックス以外の成分、例えば顔料、帯電制御剤、等を同時にシードとして用いても構わない。

【0018】重合体一次粒子の平均粒径は、通常0.05～3μmの範囲であり、好ましくは0.1～1μm、更に好ましくは0.1～0.5μmである。なお、平均粒径は、微粒子測定装置（例えばマイクロトラック社製UPA）を用いて測定することができる。粒径が0.05μmより小さくなると凝集速度の制御が困難となり好ましくない。また、3μmより大きいと凝集して得られるトナー粒径が大きくなりすぎるため、トナーとして高解像度を要求される用途には不適当である。

【0019】本発明の第2工程では、重合体分散液と同時に少なくとも着色剤分散液とを混合した後、所定量の電解質を添加する。ここで用いられる着色剤としては、無機顔料又は有機顔料、有機染料のいずれでも良く、或いはこれらの組み合わせでも良い。これらの具体例としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染顔料等、公知の任意の染顔料を単独或いは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合にはイエローとしてベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染顔料、マゼンタとしてキナクリドン、モノアゾ系染顔料、シアンとしてフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。

【0020】着色剤は、通常、バインダー樹脂100重量部に対して3～20重量部となるように用いられる。これらの着色剤も公知の前記乳化剤の存在下で水中に乳化させエマルジョンの状態で行うが、平均粒径としては、3μm以下のものを用いるのが好ましい。平均粒径が3μm以上になると、凝集粒子の粒径分布が悪くなるため問題となる。本発明の第2工程で使用する電解質としては、有機の塩、無機塩のいずれでも良いが、好ましくは、一価、或いは二価以上の多価の金属塩を用いると良い。このような塩の具体例としては、NaCl、KCl、LiCl、Na₂SO₄、K₂SO₄、Li₂SO₄、MgCl₂、CaCl₂、MgSO₄、CaSO₄、ZnSO₄、Al₂(SO₄)₃、Fe₂(SO₄)₃等が挙げられる。

【0021】電解質の添加量は、電解質の種類によっても変わるが、通常は重合体固形分100重量部に対して、0.01～100重量部、好ましくは0.1～50重量部、より好ましくは、0.1～25重量部で用いら

れる。電解質添加量が0.01重量部より少ないときには、凝集反応の進行が遅くなり凝集反応後も1 μ m以下の微粉が残ったり、得られた凝集粒子の平均粒径が3 μ m以下となる等の問題があり、このような凝集粒子をトナーとして用いることが不適当である。また、電解質添加量が100重量部より多いときには、急速で制御の効かない凝集となりやすく、得られた凝集粒子の中に25 μ m以上の粗粉が雑ったり、凝集体の形状がいびつで不定形のものになる等の問題がある。

【0022】電解質を添加するに当って、混合分散液の温度は40℃未満に保つことが好ましく、より好ましくは30℃以下の温度範囲、更に好ましくは20℃以下の温度範囲に保って電解質添加を行うと良い。温度が40℃以上の条件で電解質を添加すると急激な凝集が起こり、粒径制御が困難となったり、得られた粒子のかさ密度が低くなることがある。電解質を添加した後に得られる混合分散液の平均粒径は通常3 μ m以下が好ましく、より好ましくは2 μ m以下、更に好ましくは1 μ m以下である。平均粒径が3 μ mを越えると次の工程で凝集させた凝集粒子の形状が葡萄の房状となり、得られたトナーの強度が悪くなりすぎ定着性が悪化することがある。

【0023】本発明の静電荷像現像用トナーの製造法における第2工程では、帯電制御剤の微粒子を同時に混合しても良く、その混合は電解質の添加前、電解質添加と同時に、電解質の添加後、のいずれの時期でも構わない。帯電制御剤としては、公知の任意の物を単独ないしは併用して用いることができる。カラートナー適応性（帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正荷電性としては四級アンモニウム塩化合物が、負荷電性としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウム等の金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物等が好ましい。その使用量はトナーに所望の帯電量により決定すれば良いが、通常はバインダー樹脂100重量部に対し0.01～10重量部用い、更に好ましくは0.1～10重量部用いる。これらの帯電制御剤も乳化剤の存在下で水中に微分散させたものを用いるが、その平均粒径は0.01～3 μ mの範囲にあることが好ましい。

【0024】また、必要に応じて第2工程で、更にワックス微粒子も共存させて混合粒子を製造しても構わない。その際、使用するワックス微粒子はシード重合に用いたワックスと同じものでも良いし、異なった種類のものでも構わない。本発明の第3工程では、第2工程までで得られた混合分散液を攪拌しながら、加熱して凝集粒子を生成させる。攪拌は通常の公知の攪拌装置、例えばパドル翼、イカリ翼、三枚後退翼、マックスブレンッド翼、等を有する反応槽で行っても良いし、ホモジナイザー、ホモキサー、ヘンシェルミキサー、等を用いるこ

ともできる。

【0025】該第3工程での凝集反応による粒径成長は、実質的にトナー粒子の大きさの粒子が得られるまで行われるが、分散液のpHと温度を調節することにより、比較的容易に制御することが可能である。第3工程でのpHの値は使用する乳化剤の種類、量、目標とするトナーの粒径によって代わるため一義的には定義できないが、アニオン界面活性剤を主に用いる場合には、通常pH2～6、カチオン界面活性剤を用いるときには、通常pH8～12程度が用いられる。

【0026】反応温度は、通常樹脂のガラス転移点（ T_g と略）に対して、通常、40℃以上（ $T_g + 20^\circ\text{C}$ ）以下が好ましい。なお、ガラス転移点は示差走査熱量計（DSC）によって測定される。より好ましい温度範囲は、 $T_g \sim (T_g + 10^\circ\text{C})$ にある。反応温度が（ $T_g + 20^\circ\text{C}$ ）よりも高い場合には、所望の粒径に制御することが難しく、粗粉ができやすいという問題がある。反応は、所定の温度で少なくとも10分以上保持し、より好ましくは20分以上保持することにより所望の粒径のトナー粒子とする。所定の温度までは一定速度で昇温してもよいし、ステップワイズに昇温しても良い。更に、第3工程で得られたトナーサイズの凝集粒子の安定性を増すために（ $T_g + 20^\circ\text{C}$ ）～（ $T_g + 80^\circ\text{C}$ ）の範囲で凝集した粒子間の融着を起こす工程を加えても良い。通常はこの工程の間に粒子間の融着が更に進み、トナー粒子の形状も丸くすることができ、必要に応じて形状を制御できる。この工程の時間は通常1時間から24時間であり、好ましくは2時間から10時間である。

【0027】本発明のトナーを製造するに当っては、凝集粒子の粒径が実質的に最終的なトナーの粒径まで成長した後に、更に同種又は異なった種類のバインダー樹脂エマルジョンを添加し、粒子を表面に付着させることにより、表面近傍のトナー性状を修飾することも可能である。例えば、ガラス転移点の高い樹脂を表面に付着させることにより、凝集粒子の保存安定性を増すことができる。また、帯電制御剤、又は帯電制御剤を含有する樹脂微粒子を表面に付着させることにより、トナーの帯電性を向上させることができる。また、本発明のトナーは、必要により流動性向上剤等の添加剤と共に用いることができ、そのような流動性向上剤としては、具体的には、疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、等の微粉末を挙げることができ、通常、バインダー樹脂100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.1～3重量部用いられる。

【0028】更に、本発明のトナーは、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末やスチレン樹脂、アクリル樹脂、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、等の抵抗調節剤や滑剤等が内添剤又は外添剤として用いられる。これらの添加剤の使用量は所望する性能により適

宜選定すれば良く、通常バインダー樹脂100重量部に
対し0.05～10重量部程度が好適である。

【0029】本発明の静電荷像現像用トナーは2成分系
現像剤又は非磁性1成分系現像剤のいずれの形態で用い
ても良い。2成分系現像剤として用いる場合、キャリア
としては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁
性物質又はそれらの表面に樹脂コーティングを施したも
のや磁性キャリア等公知のものをを用いることができる。
樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般的に
知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレ
ンアクリル共重合系樹脂、シリコン樹脂、変性シリコ
ン樹脂、フッ素樹脂、又はこれらの混合物等が利用で
きる。

【0030】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明す
る。以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味す
る。また、重合体粒子の平均粒径及び分子量は、それぞ
れ下記の方法により測定した。

平均粒径：マイクロトラック社製、UPA、又はコール
ター社製、コールターカウンターマルチサイザーⅡ型
(コールターカウンターと略)によって測定した。

重量平均分子量：ゲルパーミエーションクロマトグラ
フィー(GPC)により測定した(溶媒：THF、検量
線：標準ポリスチレン)。

得られたトナーは定着試験を下記の方法により実施し
た。

【0031】未定着のトナー像を担持した記録紙を用意
し、加熱ローラの表面温度を100℃から190℃まで
変化させ、定着ニップ部(ニップ幅4mm)に搬送し、
排出されたときの定着状態を観察した。定着時に加熱ロ
ーラにトナーのオフセットが生じず、定着後の記録紙上
のトナーが十分に記録紙に接着している温度領域を定着
温度領域とする。このオフセットが生じない定着温度の
下限温度をTL、上限温度をTUとしたとき、TU-TL
をその定着温度幅とした。定着機は下記方法1又は2
を用いた。(方法1)定着機の加熱ローラは、離型層が
FEPでできており、これにシリコンオイルを塗布し、
ニップ幅は5mmで評価した。(方法2)定着機の加熱
ローラは、離型層がPFA(テトラフルオロエチレンー
パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)ででき
ており、シリコンオイルの塗布なしに、ニップ幅は4m
mで評価した。

重合体分散液A

荷電制御剤フェノールアミド化合物

フタロシアニンブルー*水分散液

*EP-700BlueGA(大日精化製)

120部(固形分として)

0.65部(固形分として)

6.7部(固形分として)

【0039】以上の混合物をディスペンサーで分散攪拌
しながら20℃で塩化ナトリウム水溶液を添加した(固
形分濃度として9部添加)。塩化ナトリウム水溶液添加
後の混合分散液の平均粒径は、1.8μmであった。そ

【0032】参考例1

日本油脂製 ユニスターM-2222SL(エステルワ
ックス)をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)
とノニルフェニルエーテル(NPE)の存在下に
高圧剪断をかけて乳化し、エステルワックスのエマルジ
ョン(ワックスエマルジョンAと呼ぶ)を得た。得られ
たエマルジョンの固形分濃度は33.5%であり、UP
Aで測定した平均粒径は399nmであった。

【0033】実施例1

<シード乳化重合>攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装
置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応
器に以下の量のワックスエマルジョンA、脱塩水を仕込
み、窒素気流下で90℃に昇温した。

【0034】

【表1】

ワックスエマルジョンA	63部
脱イオン水	350部

【0035】その後、下記のモノマー類、乳化剤水溶
液、開始剤を添加し、6.5時間乳化重合を行った。

【0036】

【表2】(モノマー類)

スチレン	64部
アクリル酸ブチル	36部
アクリル酸	3部
トリクロロプロモメタン	0.5部
(乳化剤水溶液)	
DBS	0.27部
NPE	0.01部
脱イオン水	20部

(開始剤)

2%過酸化水素水溶液	37部
2%アスコルビン酸水溶液	37部

【0037】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分
散液を得た(以下、重合体分散液Aと略す)。得られた
重合体分散液の重量平均分子量は71,000、UPA
で測定した平均粒子径は252nm、Tgは45℃であ
った。得られたエマルジョンの断面をTEMで観察し
たところ、ワックスが樹脂で内包化されているのが観察
された。

<凝集粒子の形成(トナーの調製)>

【0038】

【表3】

重合体分散液A	120部(固形分として)
荷電制御剤フェノールアミド化合物	0.65部(固形分として)
フタロシアニンブルー*水分散液	6.7部(固形分として)

*EP-700BlueGA(大日精化製)

の後、更に攪拌しながら45℃に昇温して0.5時間保
持し、更に会合粒子の結合強度を上げるため、pHを5
以上に調整してから95℃に昇温し、5時間保持した。
その後得られた会合粒子のスラリーを冷却し、桐山ロー

トで濾過、水洗し、凍結乾燥することによりトナー（トナーAと略）を得た。得られたトナーAのコルターカウンターの体積平均粒径は9.0 μ mであった。また、体積粒径の5 μ m以下の割合は1.63%、25 μ m以上の割合は0.01%であり粒径分布は非常に良好であった。このようにして得られたトナーの定着性を評価したところ、方法1で125~190℃以上の間で定着し、方法2では122~190℃以上で定着した。

【0040】実施例2

<シード乳化重合>連鎖移動剤としてトリクロロブロメタンを1.3部用いる以外は実施例1と同様にして重合体分散液を製造した（重合体分散液Bと略）。得られた重合体分散液BのGPCによる重量平均分子量は42,000、UPAで測定した平均粒径は257nmであった。

【0041】<凝集粒子の形成（トナーの調製）>重合体分散液Bを用いる以外は実施例1と同様にしてトナー粒子を得た（トナー粒子Bと略）。得られたトナーBのコルターカウンターの体積平均粒径は7.0 μ mであった。このようにして得られたトナーの定着性を評価したところ、方法1で118~190℃以上の間で定着し、方法2では115~190℃以上で定着した。

【0042】実施例3

<シード乳化重合>攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に以下の量のワックスエマルジョンA、脱塩水を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温した。

重合体分散液C	110部（固形分として）
荷電制御剤T-95（10%分散液）	0.65部（固形分として）
フタロシアニンブルー*水分散液	6.7部（固形分として）
*EP-700BlueGA（大日精化製）	

【0048】以上の混合物をディスパーザーで分散攪拌しながら電解質としてAl₂(SO₄)₃を0.4部（固形分濃度）添加した。その後、更に攪拌しながら60℃に昇温して0.5時間保持し、更に会合粒子の結合強度を上げるため、pHを5以上に調整してから95℃に昇温し、5時間保持した。その後、実施例1と同様に処理してトナー粒子を得た（トナー粒子Cと略）。得られたトナーCのコルターカウンターの体積平均粒径は12.0 μ m、偏差係数22.0%であった。このようにして得られたトナーの定着性を評価したところ、方法1で128~190℃以上の間で定着し、方法2では140~190℃以上で定着した。

【0049】実施例4

<シード乳化重合>スチレンを79部、アクリル酸ブチルを21部用いる以外は実施例3と同様にして重合体分散液を得た（重合体分散液Dと略）。得られた重合体分散液の重量平均分子量は58,000、UPAで測定した平均粒径は254nm、T_gは63℃であった。

【0050】<凝集粒子の形成（トナーの調製）>重合

【0043】

【表4】

ワックスエマルジョンA	35部
脱イオン水	330部

【0044】その後、下記のモノマー類、開始剤を添加し、6.5時間乳化重合を行った。

【0045】

【表5】（モノマー類）

スチレン	75部
アクリル酸ブチル	25部
アクリル酸	3部
トリクロロブロメタン	0.5部
（乳化剤水溶液）	
DBS	0.27部
NPE	0.01部
脱イオン水	20部

（開始剤）

2%過酸化水素水溶液	37部
2%アスコルビン酸水溶液	37部

【0046】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た（以下、重合体分散液Cと略す）。得られた重合体分散液の重量平均分子量は59,000、UPAで測定した平均粒径は244nm、T_gは45℃であった。

<凝集粒子の形成（トナーの調製）>

【0047】

【表6】

体分散液Dを用い、電解質としてAl ₂ (SO ₄) ₃ を0.3部（固形分濃度）添加し、温度を65℃まで昇温すること以外は実施例3と同様の操作を行いトナー粒子を得た（トナー粒子Dと略）。得られたトナーDのコルターカウンターの体積平均粒径は8.0 μ m、偏差係数22.3%であった。このようにして得られたトナーの定着性を評価したところ、方法1で140~90℃以上の間で定着し、方法2では148~190℃以上で定着した。	
--	--

【0051】実施例5

重合体分散液Aを用いて、顔料、帯電制御剤共に凝集させてトナーを製造するに当り、電解質添加前に、混合液のpHを4に調整してから塩化ナトリウムを5部（固形分濃度）添加した以外は実施例1と同様にしてトナー粒子を得た（トナーEと略）。このトナーの体積平均粒径は3.8 μ m、個数平均粒径は2.9 μ mであった。

【0052】実施例6

塩化ナトリウムを10部（固形分濃度）添加した以外は実施例5と同様にしてトナー粒子を得た（トナーFと

略)。このトナーの体積平均粒径は $6.1 \mu\text{m}$ 、個数平均粒径は $5.0 \mu\text{m}$ であった。

【0053】比較例 1

重合体分散剤 A を用いて、顔料、帯電制御剤共に凝集させてトナーを製造するに当り、電解質を添加しないこと以外は実施例 1 と同様にして凝集工程を行ったところ、粒子凝集が進行せず所望のトナー粒子が得られなかった。

【0054】比較例 2

<シード乳化重合> DBS を 0.5 部含む脱イオン水 350 部を 90°C に加熱し、その後、下記のモノマー類、乳化剤水溶液、開始剤を添加し、6.5 時間乳化重合を行った。

【0055】

【表 7】 (モノマー類)

スチレン 72 部

重合体分散液 E

荷電制御剤フェノールアミド化合物 (20% 分散液)

0.65 部 (固形分として)

フタロシアニンブルー* 水分散液 6.7 部 (固形分として)

ワックスエマルジョン A 20 部 (固形分として)

* EP-700 Blue GA (大日精化製)

【0058】以上の混合物をディスパーザーで分散搅拌しながら、 20°C 以下で電解質として $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を 2 部 (固形分濃度) 添加し、その後、混合溶液の温度を 55°C まで昇温して凝集を進行させた。その後、実施例 1 と同様の操作を行いトナー粒子を得た (トナー粒子 F と略)。得られたトナー F のコールターカウンターによる体積平均粒径は $8.9 \mu\text{m}$ であったが、個数平均粒径は 4.2 と小さく、粒径分布が広がった。また、1

アクリル酸ブチル 28 部

アクリル酸 3 部

トリクロロブロメタン 0.8 部

(乳化剤水溶液)

DBS 0.27 部

NPE 0.01 部

脱イオン水 20 部

(開始剤)

2% 過酸化水素水溶液 37 部

2% アスコルビン酸水溶液 37 部

【0056】得られた重合体分散液 (重合体分散液 E と略す) の重量平均分子量は 38,000、UPA で測定した平均粒子径は 187 nm 、 T_g は 54°C であった。

<凝集粒子の形成 (トナーの調製)>

【0057】

【表 8】

100 部 (固形分として)

0.65 部 (固形分として)

6.7 部 (固形分として)

20 部 (固形分として)

$0 \mu\text{m}$ 以上の粗粉も多く、体積平均粒径の標準偏差は $8.7 \mu\text{m}$ であった (通常 $2 \mu\text{m}$ 以下)。

【0059】

【発明の効果】本発明により、定着性が良好で高解像度化に対応可能な、小粒径で均一な粒子よりなるトナーを製造することができる。また得られたトナーの粒径分布が狭く、分級工程を必要としないことから安価にトナーを製造できる。

フロントページの続き

(72) 発明者 抜井 正博
三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

F ターム (参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA04 CA14
DA06 EA03 EA05 EA07

ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, AND ITS MANUFACTURE

Patent Number: JP2000347456
Publication date: 2000-12-15
Inventor(s): JO USEI;; YAMAZAKI TOSHIHIRO;; NUKII MASAHIRO
Applicant(s): MITSUBISHI CHEMICALS CORP
Requested Patent: ☐ JP2000347456
Application Number: JP20000067944 20000313
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/087; G03G9/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner superior in fixability and offset resistance and blocking resistance and good in the OHP transparency of an image to be formed, and to provide a method for manufacturing the toner at a low cost.

SOLUTION: The method for manufacturing the toner comprises a first process for executing a seed emulsion polymerization by adding a monomer mixture containing a monomer having an acid polar group or a basic polar group in the presence of a fine wax powder, and a second process for mixing the obtained polymer dispersed liquid with at least a colorant dispersed liquid and further, adding 0.01-100 pts.wt. of an electrolyte per 100 pts.wt. of the solid component of the polymer to form a mixed dispersion liquid and a third process for aggregation of the particles in this mixed dispersion liquid to obtain the aggregated particles.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-347456

(43)Date of publication of application : 15.12.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number : 2000-067944

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 13.03.2000

(72)Inventor : JO USEI

YAMAZAKI TOSHIHIRO

NUKII MASAHIRO

(30)Priority

Priority number : 11095993 Priority date : 02.04.1999 Priority country : JP

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner superior in fixability and offset resistance and blocking resistance and good in the OHP transparency of an image to be formed, and to provide a method for manufacturing the toner at a low cost.

SOLUTION: The method for manufacturing the toner comprises a first process for executing a seed emulsion polymerization by adding a monomer mixture containing a monomer having an acid polar group or a basic polar group in the presence of a fine wax powder, and a second process for mixing the obtained polymer dispersed liquid with at least a colorant dispersed liquid and further, adding 0.01-100 pts.wt. of an electrolyte per 100 pts.wt. of the solid component of the polymer to form a mixed dispersion liquid and a third process for aggregation of the particles in this mixed dispersion liquid to obtain the aggregated particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The 1st process which adds the monomer mixture containing the monomer which has an acid polar group or a basic polar group, and performs a seed emulsion polymerization to the bottom of existence of a wax particle, The 2nd process which mixes coloring agent dispersion liquid with the obtained polymer dispersion liquid at least, carries out 0.01-100 weight section addition of the electrolyte to the polymer solid-content 100 weight section further, and is made into mixed dispersion liquid, The manufacturing method of the toner for electrostatic-charge image development characterized by including the 3rd process which is made to condense the particle of these mixed dispersion liquid, and is made into a floc.

[Claim 2] The manufacture method of the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by the mean particle diameter of mixed dispersion liquid after adding an electrolyte being 3 micrometers or less in this 2nd process.

[Claim 3] The manufacturing method of the claim 1 characterized by performing mixture at this 2nd process at less than 40 degrees C, and performing the agglutination reaction in this 3rd process by 40 degrees C - (glass-transition-temperature (Tg)+20 degree C of a polymer) within the limits, or the toner for electrostatic-charge image development given in either of 2.

[Claim 4] The manufacturing method of the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 3 with which a wax is characterized by 1 - 40 weight **** rare ***** to the binder resin 100 weight section into a toner particle.

[Claim 5] The manufacturing method of the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 4 characterized by an electrolyte containing monovalent and a bivalent or trivalent metal salt.

[Claim 6] The manufacturing method of the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 5 characterized by a part of floc [at least] welding.

[Claim 7] The toner for electrostatic-charge image development manufactured by the method according to claim 1 to 6.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the toner for electrostatic-charge image development, and its manufacturing method. In detail, it is related with the toner obtained by improvement of the manufacturing method of the toner for electrostatic-charge image development by the seed emulsion polymerization and the condensation method, and its method. Since the distribution is narrow, it is excellent in fixing nature, offset-proof nature, and a blocking resistance, and since the toner of this invention has the good OHP transparency of the acquired picture, it is suitable for the copying machine and the object for printers of an electrophotography method in the diameter of a granule.

[0002]

[Description of the Prior Art] In a xerography, conventionally, the toner for electrostatic-charge image development used widely carried out melting kneading of the mixture which contains carbon black, a coloring agent like a pigment, an electrification control agent, and/or the magnetic substance in styrene / acrylate system copolymer with the extruder, and, generally has been manufactured by subsequently grinding and classifying. However, substantially, the limitation was in particle-size control of a toner, and the conventional toner obtained by the above methods of melting kneading / grinding was difficult to manufacture the toner of a mean particle diameter 8 micrometers or less with the sufficient yield especially, and 10 micrometers or less, in order to attain high resolution-ization required of electrophotography from now on, it was not able to be called sufficient thing.

[0003] Moreover, the toner is asked for the low-temperature establishing method from a viewpoint of use energy reduction, and in order to attain this, the method of blending the wax of low softening temperature in a toner at the time of kneading is proposed. However, in the method of kneading/grinding, to the resin 100 section, the blend of about 4-5 sections is a limitation, and the toner of sufficient low-temperature fixing performance was not able to be obtained. JP,60-220358,A, JP,60-225170,A, and the method of performing an emulsion polymerization under existence of a coloring agent then, salting out the obtained emulsion-polymerization liquid on condition that specification, and obtaining a toner particle are proposed that this fault should be solved. Moreover, in JP,2-61650,A, after mixing coloring agent dispersion liquid in emulsion-polymerization liquid, the method of solidifying a particle by the salting-out is proposed. Since the particle size of the particle obtained at the condensation process was set to 25 micrometers or less according to these methods, although the pulverization process was skipped and the toner particle was obtained, since it was still inadequate, about control of a particle size distribution, there was a problem that the toner yield of a desired particle size was bad, indispensably [a classification process].

[0004] In JP,63-186253,A, in order to conquer the problem of particle size and particle-size-distribution control and to attain high resolution, the manufacture method of the toner by the emulsion polymerization / two-step condensation method is proposed. However, a limitation is in the amount of the wax which can be introduced at a condensation process also in this method, and sufficient improvement effect was not acquired about low-temperature fixing nature. although the method indicated by JP,6-329947,A is the method of obtaining the narrow floc of a particle size distribution by adding the organic solvent which carries out the infinite dissolution in a flocculant, simultaneously water at a condensation process, since there are many controlling factors, its repeatability is bad, and it is large -- there was a problem of ** [of the burden of waste water treatment]

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, about the toner manufactured by the conventional method, what satisfies control of particle size and a particle size distribution and low-temperature fixing nature is not obtained. this invention conquers the fault of the toner for electrostatic-charge image development used conventionally, and aims at offering the method of manufacturing cheaply the new toner to which high resolution, low-temperature

fixing nature, and offset-proof nature are satisfied.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly in view of this situation, in the manufacturing method of the toner for electrostatic-charge image development by the seed emulsion polymerization and the condensation method, by establishing the mixed distribution process which adds an electrolyte, this invention persons can manufacture the sharp toner of a particle size distribution in the diameter of a granule which contains a wax so much, find out that the above-mentioned technical problem is solvable, and came to complete this invention. Namely, the 1st process which the summary of this invention adds the monomer mixture containing the monomer which has an acid polar group or a basic polar group under existence of 1. wax particle, and performs a seed emulsion polymerization, The 2nd process which mixes coloring agent dispersion liquid with the obtained polymer dispersion liquid at least, carries out 0.01-100 weight section addition of the electrolyte to the polymer solid-content 100 weight section further, and is made into mixed dispersion liquid, It is in the toner for electrostatic-charge image development manufactured by the method given in manufacturing method 2.1 term of the toner for electrostatic-charge image development characterized by including the 3rd process which is made to condense the particle of these mixed dispersion liquid, and is made into a floc.

[0007]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. Arbitrary things can be used for the wax used by this invention out of waxes well-known as low softening temperature matter. As an example of such a wax, low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, A polyethylene copolymer, graft-ized polyethylene, graft-ized polypropylene, The olefin system wax of **, behenic acid behenyl, montanoic acid ester, The ester system wax which has long-chain aliphatic machines, such as stearin acid stearyl The ketone which has long-chain alkyl groups, such as vegetable system waxes, such as hydrogenation castor oil and carnauba wax, and a distearyl ketone Higher fatty acids which have an alkyl group and a phenyl group, such as a silicone system wax and stearin acid, Long-chain-fatty-acid polyhydric alcohol, such as higher-fatty-acid amides, such as oleic amide and octadecanamide, a long-chain fat acid alcohol, and a pentaerythritol, and the partial ester object of those, a paraffin series wax, a Fischer Tropsch wax, etc. are illustrated.

[0008] In order to improve fixing nature in these waxes, the melting point of desirable one is a wax 100 degrees C or less, the range of the melting point of a still more desirable wax is 40-90 degrees C, and the range especially of a desirable thing is 50-80 degrees C. If the melting point exceeds 100 degrees C, the effect of fixing temperature reduction will become scarce. The wax particle used by this invention emulsifies the above-mentioned wax under existence of a well-known cationic surface active agent, an anionic surface active agent, and at least one emulsifier chosen from nonionic surface active agents, and is obtained. These surfactants may use two or more sorts together.

[0009] As an example of a cationic surface active agent, dodecyl ammoniumchloride, a dodecyl ammonium star's picture, a dodecyl trimethylammonium star's picture, dodecyl pyridinium chloride, a dodecyl pyridinium star's picture, a hexadecyl trimethylammonium star's picture, etc. are mentioned. Moreover, as an example of an anionic surface active agent, fatty-acid soap, such as a sodium stearate and dodecanoic acid sodium, a sodium dodecyl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfonate, etc. are mentioned. Furthermore, as an example of a nonionic surface active agent, the dodecyl polyoxyethylene ether, the hexadecyl polyoxyethylene ether, the nonylphenyl polyoxyethylene ether, the sorbitan MONOOREATO polyoxyethylene ether, monochrome decanoyl cane sugar, etc. are mentioned.

[0010] As for the particle size of this wax particle, it is desirable that it is 3 micrometers or less at the maximum. Moreover, the mean particle diameter of this wax has desirable 1 micrometer or less, and a thing with a particle size of 0.6 micrometers or less is used especially suitably. In addition, a particle size distribution and a mean particle diameter can be measured using various kinds of particle measuring devices (for example, UPA by the micro truck company). If a wax with a particle size of 3 micrometers or more is contained in a wax particle, it will become difficult to manufacture the diameter toner of a granule with which the particle size distribution gathered at the condensation process. Moreover, since productivity becomes bad since the rate of polymerization in a seed polymerization becomes slow or the amount of remains monomers in a resin increases when 1 micrometer also has the large mean particle diameter of a wax particle, there is a bird clapper in a toner use that it is unsuitable.

[0011] In carrying out a seed emulsion polymerization under existence of a wax particle, a polymerization is advanced by adding serially the monomer (monomer which has the monomer which has an acid polar group, or a basic functional group) which has a polar group, and other monomers. Under the present circumstances, monomers may be added separately, they mix two or more monomers beforehand, and may add them. Furthermore, it is also possible to change monomer composition during monomer addition. Moreover, you may add as it is and a monomer can also be beforehand added as water, a surfactant, etc. and emulsified liquid mixed and adjusted. As a surfactant, a kind or two sorts or more of combined use systems are chosen from the aforementioned surfactant.

[0012] The monomer which has sulfonic groups which have carboxyl groups, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, and a cinnamic acid, such as a monomer and sulfonation styrene, as a monomer which has the acid polar group used by this invention is mentioned. moreover, as a monomer which has a basic polar group Amino styrene and the fourth class salt of its, a vinylpyridine, a vinyl pyrrolidone, The nitrogen-containing heterocycle content monomer of **, dimethylamino ethyl acrylate, Dimethylaminoethyl methacrylate, diethylamino ethyl acrylate, The acrylic ester which has amino groups, such as diethylamino ethyl methacrylate, (meta), and the acrylic ester which has the ammonium salt which formed these amino groups into 4 class (meta) -- further Acrylamide, N-propyl acrylamide, N, and N-dimethyl acrylamide, N, and N-dipropyl acrylamide, N, and N-dibutyl acrylamide and an acrylic-acid amide can be mentioned.

[0013] As other comonomers, styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, an alpha methyl styrene, p-chloro styrene, 3, 4-dichloro styrene, p-n-butyl styrene, p-tert-butyl styrene, p-nonyl styrene, Styrene, such as p-phenyl styrene, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, An acrylic-acid propyl, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic esters, such as acrylic-acid hydroxyethyl and acrylic-acid 2-ethylhexyl A methyl methacrylate, an ethyl methacrylate, a methacrylic-acid propyl, Methacrylic-acid n-butyl, a methacrylic-acid isobutyl, methacrylic-acid hydroxyethyl, Methacrylic esters, such as methacrylic-acid-2-ethylhexyl, a butadiene, an isoprene, a cyclohexene, acrylonitrile, a methacrylonitrile, a vinyl chloride, vinyl acetate, etc. can be mentioned.

[0014] these monomers -- independence -- or although mixed and used, 40-80 degrees C and a bird clapper have the desirable glass transition temperature of a polymer in that case If a glass transition temperature exceeds 80 degrees C, fixing temperature will become high too much, or aggravation of OHP transparency poses a problem, when the glass transition temperature of a polymer is less than 40 degrees C on the other hand, the preservation stability of a toner becomes bad too much, and a problem is produced. An acrylic acid is used as a monomer with an acid polar group, and styrene, an acrylic ester, and a methacrylic ester are suitably used as other monomers. It does not matter after adding an emulsifier further to the dispersion liquid of a wax particle, even if it advances a polymerization in going on a seed emulsion polymerization, performing a polymerization and adding an emulsifier during a polymerization.

[0015] A redox-initiator system [which was combined with reducing agents, such as ferrous salt by using as one component water-soluble polymerization initiators, such as a redox-initiator / which combined reducing agents, such as sodium hydrogen sulfite, as a polymerization initiator by using persulfates, such as potassium persulfate, a sodium persulfate, and an ammonium persulfate, and these persulfates as one component /, hydrogen-peroxide, 4, and 4'-azobis cyano valeric acid, t-butyl hydroperoxide, and a cumene hydroperoxide, and these water-soluble polymerization nature initiator], benzoyl-peroxide, 2, and 2'-azobisisobutyronitril etc. is used. You may add in a polymerization system before monomer addition at which stage after addition, and simultaneous and addition, and these polymerization initiators may combine these addition methods if needed.

[0016] In this invention, although a well-known chain transfer agent can be used if needed, as an example of such a chain transfer agent, t-dodecyl mercaptan, 2-mercaptoethanol, a diisopropyl xantho gene, a carbon tetrachloride, TORIKUROROBURO peach methane, etc. are mentioned. Independent or two or more kinds of combined use are sufficient as a chain transfer agent, and it is used zero to 5% of the weight to a polymerization nature monomer.

[0017] Although the polymer dispersion liquid obtained at the 1st process of this invention consist of a polymer primary particle of the form which included the wax substantially, as the morphology, the core-shell type, the phase separation type, the occlusion type, etc. may take which gestalt, and they may be the mixture of these gestalten. Especially a desirable thing is a core-shell type. a wax is usually used in 1 - 40 weight section to the binder resin 100 weight section -- having -- desirable -- 2 - 35 weight section -- it is used in 5 - 30 weight section still more preferably Moreover, in the range which does not separate from the meaning of this invention, you may use simultaneously components other than a wax, for example, a pigment, an electrification control agent, etc. as seed.

[0018] The range of the mean particle diameter of a polymer primary particle is usually 0.05-3 micrometers, and it is 0.1-0.5 micrometers still more preferably 0.1-1 micrometer preferably. In addition, a mean particle diameter can be measured using a particle measuring device (for example, UPA by the micro truck company). It becomes [control of condensation speed] difficult and is not desirable if particle size becomes smaller than 0.05 micrometers. Moreover, since the toner particle size obtained by condensing will become large too much if larger than 3 micrometers, for the use of which high resolution is required as a toner, it is unsuitable.

[0019] At the 2nd process of this invention, after mixing coloring agent dispersion liquid at least simultaneously with polymer dispersion liquid, the electrolyte of the specified quantity is added. As a coloring agent used here, any of an inorganic pigment or an organic pigment, and an organic dye are sufficient, or such combination is sufficient. independent [in well-known arbitrary stain pigments, such as carbon black, the aniline blue, a copper phthalocyanine blue, a Phthalocyanine Green, Hansa yellow, a rhodamine system stain pigment, chrome yellow, a Quinacridone, a benzidine yellow, a rose bengal, a triaryl methane system color, monoazo, a JISUAZO system, and a condensation azo

system stain pigment,] as these examples -- or it can mix and use It is desirable in the case of a full color toner, to use a Quinacridone and a monoazo stain pigment as a benzidine yellow, monoazo, a condensation azo system stain pigment, and a Magenta, and to use a copper phthalocyanine blue as cyanogen as yellow, respectively.

[0020] Usually, a coloring agent is used so that it may become 3 - 20 weight section to the binder resin 100 weight section. Although these coloring agents are also made to emulsify underwater and are used in the state of an emulsion under existence of the well-known aforementioned emulsifier, as a mean particle diameter, it is desirable to use a thing 3 micrometers or less. If a mean particle diameter is set to 3 micrometers or more, since the particle size distribution of a floc becomes bad, it will become a problem. Although any of an organic salt and mineral salt are sufficient as an electrolyte used at the 2nd process of this invention, it is good preferably to use the metal salt of the monovalence or the multiple valued more than bivalent. as the example of such a salt -- NaCl, KCl, LiCl, Na₂ SO₄, K₂ SO₄, Li₂ SO₄, MgCl₂, CaCl₂, MgSO₄, CaSO₄, ZnSO₄, aluminum₂ 3 (SO₄), and Fe₂ 3 (SO₄) etc. -- it is mentioned

[0021] although an electrolytic addition changes also according to an electrolytic kind -- usually -- the polymer solid-content 100 weight section -- receiving -- the 0.01 - 100 weight section -- desirable -- 0.1 - 50 weight section -- it is more preferably used in 0.1 - 25 weight section When there are few electrolyte additions than the 0.01 weight section, it is unsuitable for advance of an agglutination reaction to become slow, for fines 1 micrometer or less to remain also as for after an agglutination reaction, or for there to be problems, like the mean particle diameter of the obtained floc is set to 3 micrometers or less, and to use such a floc as a toner. Moreover, when there are more electrolyte additions than the 100 weight sections, it is rapid and is easy to become the condensation against which control is not effective, and a coarse powder 25 micrometers or more has the distorted configuration of ***** and a floc in the obtained floc, and there are problems, such as becoming the thing of an indeterminate form.

[0022] keeping the temperature of mixed dispersion liquid at less than 40 degrees C in adding an electrolyte -- desirable -- more -- desirable -- a temperature requirement 30 degrees C or less -- it is good to keep it still more desirable to a temperature requirement 20 degrees C or less, and to perform electrolyte addition If temperature adds an electrolyte on conditions 40 degrees C or more, rapid condensation will take place, particle-size control becomes difficult, or the bulk density of the obtained particle is low and there is a bird clapper. The mean particle diameter of the mixed dispersion liquid obtained after adding an electrolyte has desirable 3 micrometers or less, and is usually 1 micrometer or less still more preferably 2 micrometers or less more preferably. If a mean particle diameter exceeds 3 micrometers, the configuration of the floc made to condense at the following process will turn into the shape of a fringe of a grape, the intensity of the obtained toner becomes bad too much, and fixing nature may get worse.

[0023] The particle of an electrification control agent may be mixed simultaneously and the stage of ***** is also available for the mixture after electrolyte addition, and simultaneous and electrolytic addition before electrolytic addition with the 2nd process in the manufacturing method of the toner for electrostatic-charge image development of this invention. independent [in well-known arbitrary objects] as an electrification control agent -- it is -- carrying out - - it can use together and use When color toner adaptability (the color tone obstacle to a toner should not have the electrification control agent itself in colorlessness or light color) is taken into consideration, as right electric charge nature, a quarternary-ammonium-salt compound has metal salts, such as chromium of a salicylic acid or an alkyl salicylic acid, zinc, and aluminum, a metal complex, the metal salt of a benzilic acid and a metal complex, an amide compound, a phenolic compound, a desirable naphthol compound, etc. as negative electric charge nature. although what is necessary is just to determine the amount used as a toner with the desired amount of electrifications -- usually - - the binder resin 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 10 weight ***** -- further -- desirable -- **** for 0.1 - 10 weight sections Although what carried out differential powder also of these electrification control agents underwater under existence of an emulsifier is used, as for the mean particle diameter, it is desirable that it is in the range of 0.01-3 micrometers.

[0024] Moreover, if needed, it is the 2nd process, and a wax particle may also be made to live together further and a mixed particle may be manufactured. In that case, the wax particle to be used may be the same as the wax used for the seed polymerization, and the thing of a different kind is also available. Agitating the mixed dispersion liquid obtained even at the 2nd process, it heats and a floc is made to generate at the 3rd process of this invention. Churning may be performed by the reaction vessel which has usual well-known churning equipment, for example, paddle wings, anchor wings, a three-sheet sweepback wing, the Max blend wings, etc., and a homogenizer, a homomixer, a Henschel mixer, etc. can also be used.

[0025] Although particle-size growth by the agglutination reaction in this 3rd process is performed until the particle of the size of a toner particle is obtained substantially, controlling comparatively easily is possible by adjusting pH and temperature of dispersion liquid. Although a definition cannot be uniquely given since the value of pH in the 3rd process is replaced with the kind of emulsifier to be used, an amount, and the particle size of a target toner, in mainly using an anionic surface active agent, when usually using pH 2-6 and a cationic surface active agent, about eight to 12

pH is usually used.

[0026] Below 40 degrees C or more (T_g+20 degree C) of reaction temperature are usually desirable to the glass transition point (T_g and abbreviation) of a resin. In addition, a glass transition point is measured by the differential scanning calorimeter (DSC). A more desirable temperature requirement is in T_g- (T_g+10 degree C). When reaction temperature is higher than (T_g+20 degree C), there is a problem that it is difficult to control to a desired particle size, and a coarse powder tends to be made. A reaction is taken as the toner particle of a desired particle size by holding at least 10 minutes or more, and holding 20 minutes or more more preferably at predetermined temperature.

Predetermined temperature may carry out a temperature up by constant speed, and may carry out a temperature up to step WAIZU. Furthermore, since the stability of the floc of the toner size obtained at the 3rd process is increased, you may add the process which causes weld between the particles condensed in the range of - (T_g+20 degree C) (T_g+80 degree C). Usually, weld between particles progresses further between this process, and the configuration of a toner particle can also be made round and can control a configuration if needed. The time of this process is usually 24 hours from 1 hour, and is 10 hours from 2 hours preferably.

[0027] adding a homotypic or a different binder resin emulsion of a kind further, and making a particle adhere to a front face, after the particle size of a floc grows to the particle size of a final toner substantially in manufacturing the toner of this invention -- the toner near the front face -- it is also possible to embellish a character For example, the preservation stability of a floc can be increased by making the high resin of a glass transition point adhere to a front face. Moreover, the electrification nature of a toner can be raised by making the resin particle containing an electrification control agent or an electrification control agent adhere to a front face. moreover, the toner of this invention -- the need -- additives, such as a flow improver, -- it can use -- as such a flow improver -- concrete -- impalpable powders, such as a hydrophobic silica, titanium oxide, an aluminum oxide, and a magnesium oxide, -- it can mention -- usually -- the binder resin 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 5 weight section -- desirable -- 0.1 - 3 weight *****

[0028] Furthermore, as for the toner of this invention, resistance modifiers, lubricant, etc., such as non-subtlety powder, such as a magnetite, a ferrite, a cerium oxide, a strontium titanate, and a conductive titania, styrene resin, acrylic resin, a zinc stearate, and a lithium stearate, are used as an inner ** agent or an external additive. 0.05 - 10 weight section grade is [that what is necessary is just to select suitably with the performance for which it asks] usually suitable for the amount of these additives used to the binder resin 100 weight section.

[0029] You may use the toner for electrostatic-charge image development of this invention with which gestalt of a two-component system developer or a nonmagnetic 1 component system developer. When using as a two-component system developer, as a carrier, well-known things, such as what gave resin coating, and a magnetic carrier, can be used for the quality of a magnetic matter or those front faces, such as iron powder, magnetite powder, and ferrite powder. The styrene resin and the acrylic resin which are generally known as a covering resin of a resin coating carrier, a styrene acrylic copolymerization system resin, silicone resin, denaturation silicone resin, fluororesins, or such mixture can be used.

[0030]

[Example] An example explains this invention concretely below. That it is with the "section" in the following examples means the "weight section." Moreover, the mean particle diameter and molecular weight of a polymer particle were measured by the following method, respectively.

Mean particle diameter: It measured with the micro truck company make, UPA or coal tar company make, and Coulter-counter multi-sizer II type (a Coulter counter and abbreviation).

Weight average molecular weight: It measured by the gel permeation chromatography (GPC) (solvent : THF, a calibration curve : standard polystyrene).

The obtained toner carried out the fixing examination by the following method.

[0031] The recording paper which supported the non-established toner image is prepared, the skin temperature of a heating roller was changed from 100 degrees C to 190 degrees C, it conveyed in the fixing nip section (nip width of face of 4mm), and the fixing state when being discharged was observed. Offset of a toner does not arise on a heating roller at the time of fixing, but the toner in the record paper after fixing makes the temperature field fully pasted up on the recording paper a fixing temperature field. When minimum temperature of the fixing temperature which this offset does not produce was set to tangent line and upper limit temperature was set to TU, TU-tangent line was made into the fixing temperature width of face. The fixing machine used the following method 1 or 2. (Method 1) The heating roller of a fixing machine of the mold release layer is made of FEP, the silicone oil was applied to this, and 5mm estimated nip width of face. (Method 2) The heating roller of a fixing machine of the mold release layer is made of PFA (tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer), and 4mm estimated nip width of face without the application of a silicone oil.

[0032] Example of reference 1 Nippon Oil & Fats make Uni-star M-2222SL (ester wax) was emulsified under existence of sodium dodecylbenzenesulfonate (DBS) and the nonylphenyl ether (NPE), having applied high-pressure shearing, and the emulsion (it is called the wax emulsion A) of an ester wax was obtained. The solid-content concentration of the obtained emulsion was 33.5%, and the mean particle diameter measured by UPA was 399nm.

[0033] The following wax emulsions A and desalted water of an amount were taught to the glass reactor equipped with example 1 <seed emulsion-polymerization> churning equipment, a heating cooling system, a thickener, and each raw material and assistant preparation equipment, and the temperature up was carried out to 90 degrees C under the nitrogen air current.

[0034]

[Table 1]

Wax emulsion A 63 section deionized water The 350 sections. [0035] Then, the following monomers, emulsifier solution, and the initiator were added and the emulsion polymerization was performed for 6.5 hours.

[0036]

[Table 2] (monomers)

Styrene 64 section butyl acrylate 36 section acrylic acid 3 section TORIKURORO bromomethane The 0.5 sections (emulsifier solution)

DBS The 0.27 sections NPE 0.01 section deionized water The 20 sections (initiator)

2% hydrogen-peroxide-solution solution 2% ascorbic-acid solution of 37 sections The 37 sections. [0037] It cooled after the polymerization-reaction end and the polymer dispersion liquid of opalescence were obtained (it abbreviates to polymer dispersion liquid A hereafter). The mean particle diameter which measured the weight average molecular weight of the obtained polymer dispersion liquid by 71,000 and UPA was 252nm, and Tg was 45 degrees C. When the cross section of the obtained emulsion was observed by transverse electromagnetic, it was observed that the wax is endocyst-ized by the resin.

<Formation of a floc (manufacture of a toner)>. [0038]

[Table 3]

Polymer dispersion liquid A The 120 sections (as a solid content)

Electric charge control agent phenol amide compound The 0.65 sections (as a solid content)

Copper-phthalocyanine-blue * Water dispersion The 6.7 sections (as a solid content)

* EP-700BlueGA (product made from the formation of size Japanese energy)

[0039] Sodium chloride solution was added at 20 degrees C, carrying out distributed churning of the above mixture by the De Dis parser (it adds the 9 section as solid-content concentration). The mean particle diameter of the mixed dispersion liquid after sodium chloride solution addition was 1.8 micrometers. Then, in order to carry out a temperature up to 45 degrees C, to hold for 0.5 hours and to raise the bond strength of a meeting particle further, after adjusting pH to five or more, agitating further, the temperature up was carried out to 95 degrees C, and it held for 5 hours. the slurry of the meeting particle obtained after that -- cooling -- Kiriya -- the toner (Toner A and abbreviation) was obtained by filtering, rinsing and freeze-drying with a funnel The volume mean particle diameter by the Coulter counter of the obtained toner A was 9.0 micrometers. Moreover, the rate of 1.63% and 25 micrometers or more of the rate of 5 micrometers or less of volume particle size was 0.01%, and the particle size distribution was very good. Thus, when the fixing nature of the obtained toner was evaluated, it was established among 125-190 degrees C or more by the method 1, and was established above 122-190 degrees C by the method 2.

[0040] Polymer dispersion liquid were manufactured for the TORIKURORO bromomethane like the example 1 as an example 2 <seed emulsion polymerization> chain transfer agent except **** for the 1.3 sections (polymer dispersion liquid B and abbreviation). The mean particle diameter which measured the weight average molecular weight by GPC of the obtained polymer dispersion liquid B by 42,000 and UPA was 257nm.

[0041] The toner particle was obtained like the example 1 except using <formation [of a floc] (manufacture of toner)> polymer dispersion liquid B (the toner particle B and abbreviation). The volume mean particle diameter by the Coulter counter of the obtained toner B was 7.0 micrometers. Thus, when the fixing nature of the obtained toner was evaluated, it was established among 118-190 degrees C or more by the method 1, and was established above 115-190 degrees C by the method 2.

[0042] The following wax emulsions A and desalted water of an amount were taught to the glass reactor equipped with example 3 <seed emulsion-polymerization> churning equipment, a heating cooling system, a thickener, and each raw material and assistant preparation equipment, and the temperature up was carried out to 90 degrees C under the nitrogen air current.

[0043]

[Table 4]

Wax emulsion A 35 section deionized water The 330 sections. [0044] Then, the following monomers and the initiator were added and the emulsion polymerization was performed for 6.5 hours.

[0045]

[Table 5] (monomers)

Styrene 75 section butyl acrylate 25 section acrylic acid 3 section TORIKURORO bromomethane The 0.5 sections (emulsifier solution)

DBS The 0.27 sections NPE 0.01 section deionized water The 20 sections (initiator)

2% hydrogen-peroxide-solution solution 2% ascorbic-acid solution of 37 sections The 37 sections. [0046] It cooled after the polymerization-reaction end and the polymer dispersion liquid of opalescence were obtained (it abbreviates to polymer dispersion liquid C hereafter). The mean particle diameter which measured the weight average molecular weight of the obtained polymer dispersion liquid by 59,000 and UPA was 244nm, and Tg was 45 degrees C.

<Formation of a floc (manufacture of a toner)>. [0047]

[Table 6]

Polymer dispersion liquid C The 110 sections (as a solid content)

Electric charge control agent T-95 (10% dispersion liquid) The 0.65 sections (as a solid content)

Copper-phthalocyanine-blue * Water dispersion The 6.7 sections (as a solid content)

* EP-700BlueGA (product made from the formation of size Japanese energy)

[0048] It is aluminum₂ 3 (SO₄) as an electrolyte, carrying out distributed churning of the above mixture by the De Dis parser. 0.4 section (solid-content concentration) addition was carried out. Then, in order to carry out a temperature up to 60 degrees C, to hold for 0.5 hours and to raise the bond strength of a meeting particle further, after adjusting pH to five or more, agitating further, the temperature up was carried out to 95 degrees C, and it held for 5 hours. Then, it processed like the example 1 and the toner particle was obtained (the toner particle C and abbreviation). The volume mean particle diameters by the Coulter counter of the obtained toner C were 12.0 micrometers and 22.0% of deflection coefficients. Thus, when the fixing nature of the obtained toner was evaluated, it was established among 128-190 degrees C or more by the method 1, and was established above 140-190 degrees C by the method 2.

[0049] Polymer dispersion liquid were obtained [example 4 <seed emulsion polymerization> styrene] for the 79 sections and the butyl acrylate like the example 3 except **** for 21 sections (it abbreviates to polymer dispersion liquid D). The mean particle diameter which measured the weight average molecular weight of the obtained polymer dispersion liquid by 58,000 and UPA was 254nm, and Tg was 63 degrees C.

[0050] <Formation [of a floc] (manufacture of toner)> polymer dispersion liquid D are used, and it is aluminum₂ 3 (SO₄) as an electrolyte. Except carrying out 0.3 section (solid-content concentration) addition, and carrying out the temperature up of the temperature to 65 degrees C, the same operation as an example 3 was performed, and the toner particle was obtained (the toner particle D and abbreviation). The volume mean particle diameters by the Coulter counter of the obtained toner D were 8.0 micrometers and 22.3% of deflection coefficients. Thus, when the fixing nature of the obtained toner was evaluated, it was established among 140-90 degrees C or more by the method 1, and was established above 148-190 degrees C by the method 2.

[0051] After adjusting pH of mixed liquor to 4 before electrolyte addition in having made the pigment and the electrification control agent condense and manufacturing a toner using example 5 polymer dispersion liquid A, the toner particle was obtained like the example 1 except having carried out 5 section (solid-content concentration) addition of the sodium chloride (Toner E and abbreviation). The volume mean particle diameter of this toner was 3.8 micrometers, and the number mean particle diameter was 2.9 micrometers.

[0052] The toner particle was obtained like the example 5 except having carried out 10 section (solid-content concentration) addition of the example 6 sodium chloride (Toner F and abbreviation). The volume mean particle diameter of this toner was 6.1 micrometers, and the number mean particle diameter was 5.0 micrometers.

[0053] In having made the pigment and the electrification control agent condense and manufacturing a toner using the example of comparison 1 polymer dispersant A, other than not adding an electrolyte, when the condensation process as well as an example 1 was performed, particle condensation did not advance and a desired toner particle was not obtained.

[0054] Example 2 of comparison <a seed emulsion polymerization> It is 0.5 ***** deionized water about DBS. The 350 sections were heated at 90 degrees C, after that, the following monomers, emulsifier solution, and the initiator were added and the emulsion polymerization was performed for 6.5 hours.

[0055]

[Table 7] (monomers)

Styrene 72 section butyl acrylate 28 section acrylic acid 3 section TORIKURORO bromomethane The 0.8 sections (emulsifier solution)

DBS The 0.27 sections NPE 0.01 section deionized water The 20 sections (initiator)
 2% hydrogen-peroxide-solution solution 2% ascorbic-acid solution of 37 sections The 37 sections. [0056] The mean particle diameter which measured the weight average molecular weight of the obtained polymer dispersion liquid (it abbreviates to polymer dispersion liquid E) by 38,000 and UPA was 187nm, and Tg was 54 degrees C. <Formation of a floc (manufacture of a toner)>. [0057]

[Table 8]

Polymer dispersion liquid E The 100 sections (as a solid content)

Electric charge control agent phenol amide compound (20% dispersion liquid)

The 0.65 sections (as a solid content)

Copper-phthalocyanine-blue * Water dispersion The 6.7 sections (as a solid content)

Wax emulsion A The 20 sections (as a solid content)

* EP-700BlueGA (product made from the formation of size Japanese energy)

[0058] It is aluminum₂ 3 (SO₄) as an electrolyte below 20 degrees C, carrying out distributed churning of the above mixture by the De Dis parser. 2 section (solid-content concentration) addition was carried out, the temperature up of the temperature of a mixed solution was carried out to 55 degrees C after that, and condensation was advanced. Then, the same operation as an example 1 was performed, and the toner particle was obtained (the toner particle F and abbreviation). Although the volume mean particle diameter by the Coulter counter of the obtained toner F was 8.9 micrometers, the number mean particle diameter was as small as 4.2, and its particle size distribution was large. Moreover, there were also many coarse powders 10 micrometers or more, and the standard deviation of a volume mean particle diameter was 8.7 micrometers (usually 2 micrometers or less).

[0059]

[Effect of the Invention] By this invention, fixing nature can manufacture the toner which can respond [that it is good and] to high resolution-ization and which consists of a uniform particle with the diameter of a granule. Moreover, the particle size distribution of the obtained toner is narrow, and can manufacture a toner cheaply from not needing a classification process.

[Translation done.]